# Untersuchungen über die Korrosionsfestigkeit und Farbechtheit der neuen „Antar-Sparlegierung“

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde

der hohen medizinischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität

Freiburg im Breisgau

vorgelegt von


## Zahnarzt Oswald Bodczek

aus Künzelsau



Freiburg i. Br. / 1936

---

Druck von Rudolf Goldschagg, Freiburg im Breisgau

Dekan: Professor Dr. Wegner

Referent: Professor Dr. Scheidt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0148

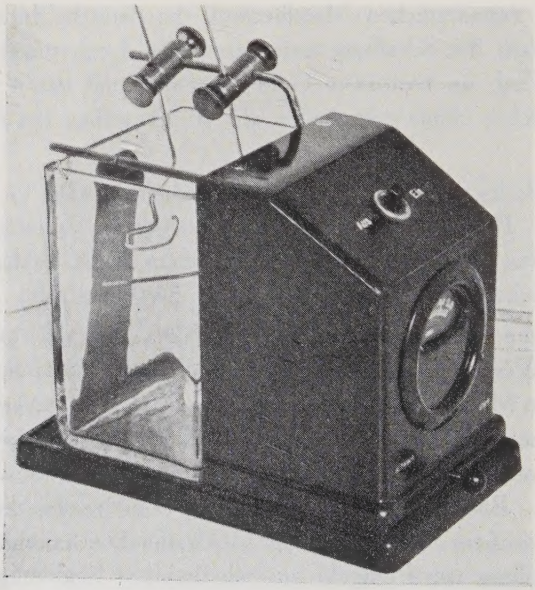
In der zahnärztlichen Literatur taucht in letzter Zeit des öfteren die Frage nach einem vollwertigen Ersatzmetall für Gold auf. Teils zwingt die allgemeine Goldknappheit, die vom Staat festgesetzte Kontingentierung und vor allem auch der hohe Preis dazu, nach anderen gleichwertigen Materialien zu suchen, teils setzt sich die Erkenntnis der Notwendigkeit immer mehr und mehr durch, mit Gold, das einen wichtigen Bestandteil des Volksvermögens bildet, bei der derzeitigen schweren Devisenlage äußerst sparsam umzugehen. Wenn man früher den Namen Goldersatzmetall gebrauchte, so dachte man meist an die Sparlegierungen auf Messinggrundlage (Randolf, Aluminiumbronce und Neusilber). Man gab sich zufrieden, wenn die die Farbe dem Golde ziemlich gleich kam, übersah aber die Schädlichkeit für den Organismus. Die ebengenannten Legierungen kamen daher wegen ihrer schlechten Eigenschaften bald in Vergessenheit. Einen Schritt vorwärts bedeuteten die Sparlegierungen auf Silbergrundlage, meist Legierungen von Silber mit Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems (Platin, Palladium). Ebenso bedeutete die Schaffung des rostfreien, mundsäurebeständigen V2a-Stahls einen gewaltigen Fortschritt. Trotz aller wichtigen Neuerungen reichen die oben genannten Legierungen nicht an die Güte hochwertiger Goldlegierungen heran. Wir sehen, wie auf allen Gebieten der zahnärztlichen Metalltechnik die deutsche Industrie mit großem Fleiß die Schaffung neuer geeigneter Legierungen erstrebt, mit dem Ziel, an kostbarem Gold zu sparen und damit im volkswirtschaftlichen Sinne mitzuhelfen am Wiederaufbau des nationalen Staates.

Die Badische Gold- und Silber-Scheideanstalt G. m. b. H., Freiburg i. Br., hat vor einiger Zeit ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf edler Unterlage nach einem neuen Gedanken eine beliebig dicke, hochwertige Goldschicht entwickeln läßt.

Das neue Verfahren beruht auf der Möglichkeit, daß auf elektrolytischem Wege aus Goldlegierungen bestimmter Zusammensetzung die anderen Metalle herausgelöst werden. Die Legierung muß so zusammengesetzt sein, daß das durch die elektrolytische Veredlung entstandene, nahezu 24-karätige Gold in kalt schweißbarer Form zurückbleibt. Bisher wurde die Elektrolyse von goldhaltigen Legierungen in großem Ausmaße in der Goldraffination angewandt. Bei der Herstellung von Feingold aus silberhaltigen Legierungen bleibt

bei diesem Verfahren das Gold in Staubform an der Anode zurück, während sich an der Kathode kristallinisches Feinsilber abscheidet (Verfahren von Möbius 1884). Steigt in einer Legierung der Goldgehalt an, so wird es immer schwieriger, aus ihr die anderen Legierungskomponenten chemisch oder elektrolytisch zu entfernen. Meistens gelingt es bei höherwertigen Goldlegierungen (über 14 kt.), nur eine geringe Oberflächenfärbung zu erzielen. Bei Legierungen zwischen 6 und 10 kt. Goldgehalt ist es unter Verwendung sehr verdünnter Elektrolyten, die mit den dem Golde beigemengten Legierungskomponenten lösliche Salze zu bilden vermögen, möglich, das Feingold in einer Form auf der Unterlage zu erhalten, in der es in der Kälte leicht zu einem kompakten Metall schweißbar ist. Die Oberfläche kann dann durch mechanische Behandlung unter gelindem Druck in eine zusamenhängende, kompakte Feingoldschicht verwandelt werden. Diese Veredlung geschieht in folgender kleinen Apparatur:

Veredlungs-Apparat



Der Apparat besteht aus einem Gleich- oder Wechselstromtransformator mit Widerstand und Ampèremeter und einem Gefäß für den Elektrolyten. Anode und Kathode können an Klemmen, die sich über dem Gefäß befinden, in bequemer Weise befestigt werden (s. Abb.). Als Anode dient die zu behandelnde Metallarbeit, als Kathode ein oder zwei Messingdrähte, die so gebogen werden, daß sie um die Metallarbeit ein Feld möglichst gleicher Stromdichte erzeugen.

Aus der Elektrolytflüssigkeit, die im wesentlichen aus Salpetersäure besteht, werden beim Stromdurchgang negativ geladene $NO_3$ Jonen frei. Diese wandern an die positiv geladene Kathode, dort wird ihre Ladung neutralisiert und sie verbinden sich als $NO_3$-(Nitrat-) Rest mit den Metallen, welche der Antar-Spargoldlegierung beigemengt sind. Das sind im wesentlichen Silber und Kupfer. Die entstehenden Salze, Silbernitrat und Kupfernitrat, sind leicht löslich, werden sofort jonisiert, wobei die Metalljonen an die Kathode wandern und dort in Form von Silbermetall und Kupfermetall abgeschieden werden. Die Kathodendrähte bedecken sich während der Elektrolyse mit einer dünnen Schicht metallischen Silbers und Kupfers von schwammigem Aussehen. Auf der als Anode eingehängten Metallarbeit aus Antar-Spargoldlegierung bleibt das Feingold in zusammenhängender Form auf der Oberfläche zurück.

Der ganze oben geschilderte Vorgang der Elektrolyse erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz; eine Ampèrestunde, das heißt: ein Strom von 1 Ampère Stärke, der eine Stunde einwirkt, vermag an der Anode 4, 02 g Silber oder 1,2 g Kupfer aufzulösen, in Jonenform an die Kathode zu transportieren und dort abzuscheiden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch Variieren der Stromstärke und der Stromdauer beliebig dicke Schichten der Oberfläche in Feingold verwandelt werden können.

Es ist bei genauem Arbeiten durch Verfolgen des Gewichts der Metallarbeit möglich, die Schichtdicke und damit das Fortschreiten der Veredlung der Oberfläche festzustellen. Durch Abdecken von Teilen der Oberfläche der Metallarbeit mit Lack ist es möglich, diese Stellen völlig von der Einwirkung des Stromes auszunehmen. Dies geschieht z. B. bei der Innenfläche von Kronen, die ja eingepaßt sind und in ihrer lichten Weite keine Veränderung erfahren dürfen.

Die Sparlegierung schmilzt bei ca. 930°. Das dazugehörige Lot hat einen Schmelzpunkt von ca. 800°, so daß die Schmelzpunktdifferenz ein gutes Arbeiten beim Löten des Metalls gestattet. Die mechanischen Eigenschaften sind im wesentlichen durch die Eigenschaften der ternären Gold-Silber-Kupferlegierungen bestimmt, die bekanntlich in der Technik des Goldes die Hauptrolle spielen. Die Legierung ist geschmeidig, ziehbar und vergütbar. Es ist zu beachten, daß sie, wie alle stark silberhaltigen Legierungen, nicht aus glühendem Zustand abgeschreckt werden darf, da sonst starke innere Spannungen auftreten, die bis zum Auftreten von Rissen führen können. Die Zusammensetzung der neuen Sparlegierung ist vom Hersteller nicht genau bekanntgegeben. Nach der Beschreibung handelt es sich um eine niederkarätige stempelfähige Goldlegierung. Für das Verfahren läuft zurzeit ein Patentschutzbegehren.

Die folgenden Mikrophotogramme zeigen einen Einblick in das Gefüge der Legierung, die die oben angegebenen mechanischen Eigenschaften in Analogie mit den übrigen ternären Gold-Silber-Kupfer-Legierungen erklärt. Die Vergrößerungen betragen durchweg 200 : 1.

Die Schliffbilder wurden auf meine Veranlassung hin im Mechanisch-Technologischen Institut in Karlsruhe hergestellt. Die Metalle wurden mit verdünntem Königswasser angeätzt, nachdem vorher mit Chrom-Schwefelsäure keine genügende Kontrastwirkung erzielt wurde.

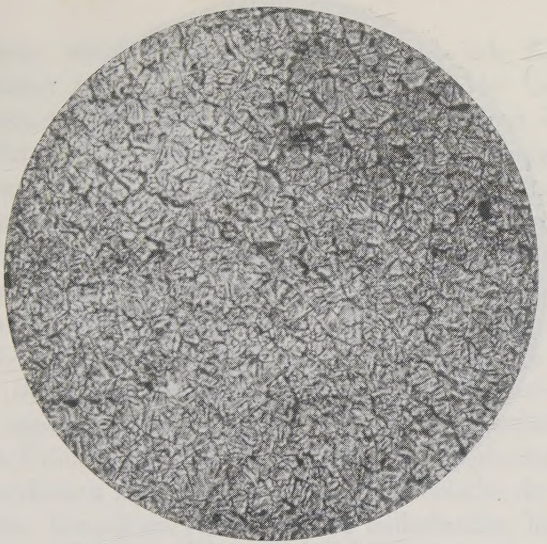


Abbildung I

Abbildung I zeigt die Legierung im Rohzustand geschliffen und mit verdünntem Königswasser geätzt. Das mikrokristallinische Gefüge entspricht dem einer homogenen Gold-Silber-Legierung mit wenig Kupferzusatz.

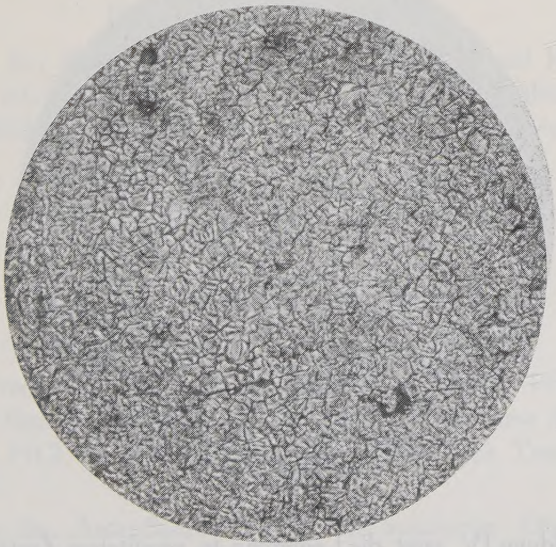


Abbildung II

Das Bild zeigt das Metall in hartgewalztem Zustand nach vorangegangener Veredlung mit feinerer Struktur als Abbildung I (durchweg homogene Beschaffenheit).

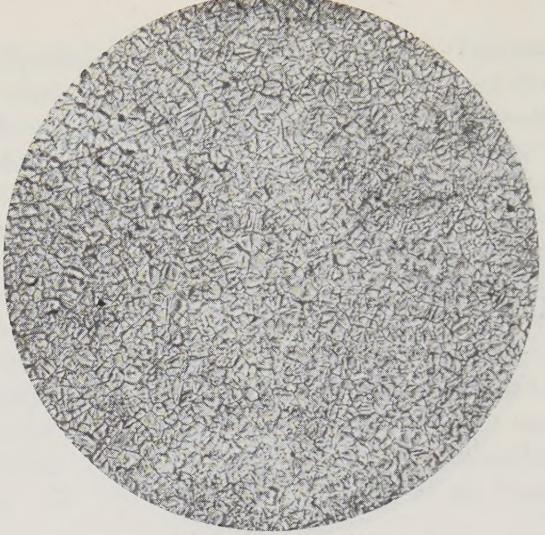


Abbildung III

Die Legierung wurde nach fünfminutigem Glühen und darauffolgender Veredlung geätzt. Der Ätzschliff zeigt eine durchweg gleichmäßige Struktur.

Abbildung IV

Abbildung IV zeigt die Legierung in vergütetem Zustand (fünf Minuten bei einer Temperatur von ca. 350° gehalten) mit darauffolgender Veredlung. Die kristallinische Struktur der Oberfläche ist in ihrem Aufbau deutlich erkennbar und durchweg homogen.

Aus diesen metallographischen Bildern lassen sich die schon oben erwähnten guten mechanischen Eigenschaften der Legierung ohne weiteres erklären. Die Strukturbilder in veredeltem Zustand mit ihrer Oberfläche aus nahezu reinem Gold, dessen Gefüge durch Königswasserätzung deutlich zum Vorschein gekommen ist, bestätigen die in den weiter unten geschilderten Versuchen festgestellte Korrosionsfestigkeit der Legierung. Da die guten Korrosionseigenschaften und die Farbechtheit von Feingold außer Zweifel sind — die entstandene Oberflächenschicht besteht aus nahezu 24 karätigem Gold — und nicht bewiesen zu werden brauchen, so handelt es sich bei der Frage der Eignung des oben beschriebenen Verfahrens für seine Verwendung zu zahnärztlichen Metallarbeiten darum, durch Prüfung der Korrosionsfestigkeit und Farbechtheit der fertigen Metallarbeit nachzuweisen, daß die Oberfläche der Legierung aus einer kompakten, fugenlosen und festhaftenden, hochkarätigen Goldschicht besteht. Zu diesem Zwecke habe ich auf Anregung von Professor Scheidt nachfolgende Versuche angestellt:

Der Versuchsplan gliedert sich in zwei Hauptabschnitte:

I. Kurzversuche,

II. Dauerversuche.

I. Zu den Kurzversuchen wurden Flüssigkeiten und Konzentrationen verwandt, wie sie niemals unter normalen Verhältnissen in der Mundhöhle eines Menschen vorkommen. Zur Verwendung kamen:

Konzentr. HCl
10 % ige HCl
10 % ige $H_2SO_4$
10 % ige $HNO_3$
10 % ige $H_3PO_4$

Die Versuchsdauer betrug bei regelmäßiger Kontrolle 192 Stunden. Ein Brutschrank hielt die Säuren — mit Ausnahme der konzentrierten HCl — auf einer immer gleichbleibenden Temperatur von 37° C.

Bleche der Antar-Sparlegierung von bestimmter Oberfläche (10 qcm) wurden hartgewalzt und weichgeglüht. Nach sorgfältigem Veredeln und darauffolgendem Entfetten wurde jedes Blech im Reagenzglas der Einwirkung der oben genannten Flüssigkeiten

ausgesetzt. Um festzustellen, ob die Beschaffenheit der Oberfläche von Einfluß für den Angriff von Säuren auf das Metall ist, wurde die eine Seite der Bleche auf Hochglanz poliert, die andere Seite mit einer Stahldrahtbürste leicht angerauht.

In folgender Tabelle wurden die Ergebnisse zusammengefaßt:

## Kurzversuche

Tabelle I

| Flüssigkeit | Zustand des verwendeten Metalls | Befund an dem Metall nach 192 Stunden | | Befund der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|---|
| Konzentr. HCl | weich geglüht | Oberfläche unverändert, Bruch des Bleches beim Biegen | | geringe Abnahme der Säurekonzentration |
| „ „ | hart gewalzt | Oberfläche unverändert, Bruch des Bleches beim Biegen | | geringe Abnahme der Säurekonzentration |
| 10%ige HCl | weich geglüht | Oberfläche unverändert | Keine Veränderung des mech. Gefüges | unverändert |
| 10%ige HCl | hart gewalzt | „ „ | | „ |
| 10%ige $H_2SO_4$ | weich geglüht | „ „ | | „ |
| 10%ige $H_2SO_4$ | hart gewalzt | „ „ | | „ |
| 10%ige $H_3PO_4$ | weich geglüht | „ „ | | „ |
| 10%ige $H_3PO_4$ | hart gewalzt | „ „ | | „ |
| 10%ige $HNO_3$ | weich geglüht | Oberfläche unverändert, Bruch des Bleches beim Biegen | | Silber und Kupfer in Lösung nachweisbar |
| 10%ige $HNO_3$ | hart gewalzt | Oberfläche unverändert, Bruch des Bleches beim Biegen | | Silber und Kupfer in Lösung nachweisbar |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigen die Bleche, die mit konzentrierter HCl und 10%iger $HNO_3$ behandelt waren, nach der Säurebehandlung Brüchigkeit bei mechanischer Beanspruchung. Dies erklärt sich aus der weitgehenden Löslichkeit der Grundlegierung in der hochkonzentrierten Salpetersäure. (Silber und Kupfer in Metallform sind ja in $HNO_3$ leicht löslich.)

$$6\,Ag + 8\,HNO_3 = 6\,AgNO_3 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$$
$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$$

In konzentrierter Salzsäure ist nur Kupfer bei Luftzutritt löslich. Der Vorgang der auftretenden Sprödigkeit ist noch undurchsichtig; eine weitgehende Verwandlung des Silbers in Chlorsilber ist wegen der edlen Eigenschaften dieses Metalls nicht anzunehmen. Da die

Oberflächen in den Versuchen mit konzentrierter Salzsäure und 10 % iger Salpetersäure unverändert waren, so konnte der Angriff nur von den nicht veredelten Schnitträndern der Bleche her erfolgt sein. Es wurde daher in einem neuen Versuch das der Korrosionsprüfung in diesen beiden Säuren zu unterwerfende Blech sorgfältig auf beiden Seiten und an den Rändern nach dem oben beschriebenen Verfahren veredelt. Sofort war das Bild ein anderes. Der Säure war durch die Goldschicht an allen Stellen der Zutritt zur Grundlegierung verwehrt, und es zeigte sich, wie aus der folgenden kleinen Tabelle hervorgeht, keinerlei Veränderung der Blechstreifen.

Tabelle II

| Flüssigkeiten | Zustand des verwendeten Metalls | Befund an dem Metall nach 192 Stunden | Befund an der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| Konzentrierte HCl | weich geglüht | Oberfläche unverändert. Kein Bruch d. Bleches beim Biegen | unverändert |
| „ „ | hart gewalzt | „ | „ |
| 10 %ige HNO3 | weich geglüht | „ | „ |
| 10 %ige HNO3 | hart gewalzt | „ | „ |

Bewiesen wurde durch obige Versuche und insbesondere durch den letzten Versuch mit konzentrierter Säure, daß die durch die Veredlung entstandene Feingoldschicht bei sachgemäßer Arbeit völlig kompakt und ohne Poren ist, eine Bedingung, die bei der Verwendung des Verfahrens zu zahnärztlichen Metallarbeiten Voraussetzung ist. Noch strenger läßt sich dieser Beweis der homogenen Oberflächenschicht folgendermaßen erbringen: Ein auf allen Flächen und Kanten veredeltes Blech wurde in verdünnter Salpetersäure als Anode der Elektrolyse unterworfen. Auch nach langer Zeit läßt sich in der Elektrolytflüssigkeit mit den gebräuchlichen Reagenzien kein Silber und Kupfer nachweisen; ein Beweis, daß die gut bearbeitete Oberflächenschicht selbst Einzeljonen den Zutritt zu dem darunterliegenden Grundmetall nicht gestattet.

Die Kurzversuche hatten — was schon aus der Art ihrer Anlage hervorgeht — hauptsächlich den Charakter von orientierenden Vorversuchen. Wichtiger und wertvoller waren die Dauerversuche, deren Resultate erst eine endgültige Antwort auf die Frage der

Mundbeständigkeit — soweit sie sich überhaupt durch Laboratoriumsversuche prüfen läßt — der neuen Sparlegierung zulassen. In die Dauerversuche wurden auch die so wichtigen Kombinationen mit hochkarätigen Goldlegierungen und mit Amalgam einbezogen, Kombinationen, die ja in der Praxis allenthalben nötig und nicht zu umgehen sind.

Ich verwendete in dieser Versuchsreihe nicht hochkonzentrierte, starkangreifende Säuren, sondern Flüssigkeiten, wie sie in der Höhe ihrer Wasserstoffjonenkonzentration unter normalen Umständen in jedem Munde auftreten können und auch von Weikart und Schönbeck zu ähnlichen Versuchen gebraucht wurden.

Zur Verwendung kamen:

1. ein Gemisch von 0,25 % iger NaCl-Lösung und 1 % iger Milchsäure;

2. künstlicher Speichel von folgender Zusammensetzung:
   0,4 g Kaliumchlorid
   0,4 g Natriumphosphat
   0,3 g Natriumchlorid
   0,3 g Calciumchlorid, in 100 ccm aqua destillata verdünnt und mit 50 ccm einer 1 % igen Natriumphosphatlösung versetzt.

3. natürlicher Speichel.

4. Ammoniumpolysulfidlösung.

Die Versuche liefen 4½ Monate bei einer Temperatur von 37°. Geprüft wurde die Antar-Sparlegierung in folgenden Zuständen: hartgewalzt, weichgeglüht, gegossen und vergütet; über die erwähnten Kombinationsversuche unterrichtet eine später angeführte Beschreibung und Tabelle.

## Dauerversuche mit veredeltem Antar-Spargold.

Tabelle III

| Flüssigkeit | Zustand des verwendeten Metalls | Befund an dem Metall nach $4^1/_2$ Mon. | Befund an der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| Milchsäure-NaCl | hart gewalzt | unverändert | unverändert |
| „ „ | vergütet | „ | „ |
| „ „ | weich geglüht | „ | „ |
| „ „ | gegossen | „ | „ |
| Künstlicher Speichel | hart gewalzt | „ | „ |
| „ „ | vergütet | „ | „ |
| „ „ | weich geglüht | „ | „ |
| „ „ | gegossen | „ | „ |
| Natürlicher Speichel | hart gewalzt | „ | in 2 Versuchen eingedickt, der Kork war nach außen undicht |
| „ „ | vergütet | „ | |
| „ „ | weich geglüht | „ | |
| „ „ | gegossen | „ | |
| Ammoniumpolysulfidlösung | hart gewalzt | angelaufen | keine merkbare Veränderung |
| „ | vergütet | „ | „ |
| „ | weich geglüht | fleckig | „ |
| „ | gegossen | eine Spur verändert | „ |

Die Tabelle III zeigt, daß bei sämtlichen künstlichen und natürlichen Flüssigkeiten die Legierung unverändert bleibt. Einzig und allein bei Ammoniumpolysulfid zeigt sie in einigen Versuchen nach langer Einwirkung eine geringe Verfärbung. Die Verfärbung beweist, daß die Oberflächenschicht nicht aus chemisch reinem Gold besteht, sondern daß ihr sehr geringe Mengen an Silber, vielleicht auch Kupfer, beigemengt sind. Unter den gleichen Bedingungen war auch eine der üblichen hochkarätigen Goldlegierungen fleckig geworden. Bemerken möchte ich noch, daß der natürliche Speichel bei mehreren Versuchen in bakterielle Fäulnis übergegangen war, so daß in diesen Versuchen die denkbar ungünstigsten Prüfungsverhältnisse vorhanden waren.

Besonders wichtig für die Prüfung der Korrosionsfestigkeit von Dentallegierungen ist die Prüfung unter Verhältnissen, wo mit Sicherheit elektrische Ströme zu erwarten sind. Solche Ströme und durch sie bedingte Mißerfolge beim Tragen einer Metallarbeit treten — wie die Literatur zeigt — in den meisten Fällen da auf, wo

Metalle mit unedleren Metallen unter Zutritt von Speichel als Elektrolyten miteinander in Berührung kommen. Die Wirkung der Ströme äußert sich in solchen Fällen in starken Veränderungen des Werkstoffs in Form von Verfärbungen und in schweren Fällen in Störungen des Allgemeinbefindens des Patienten, die erst nach Entfernung des Zahnersatzes verschwinden. Diese Verhältnisse wurden genauer von Sikora, Tholuk u. a. untersucht; diese Autoren erbrachten den Beweis, daß galvanische Ströme schädlichen Einfluß immer dann haben, wenn verschiedene Metalle in einem Elektrolyten – im Munde ist dies der Speichel — kurz geschlossen werden. Die Stromstärke und damit auch die Angriffskraft der Mundflüssigkeit hängt ab von der Potentialdifferenz, die zwischen den einzelnen Metallen herrscht. Sie ist umso größer, je weiter die Metalle in der Spannungsreihe auseinanderstehen. Der Strom entsteht dadurch, daß das Metall geringeren Potentials in Lösung geht, je stärker der Strom, je mehr Metalljonen sind gelöst vorhanden. Die oben erwähnten gesundheitlichen Störungen beim Tragen ungeeigneter Metallarbeiten sind daher wohl erklärlich; sie sind Metallvergiftungen, wobei das Kupfer meist eine besonders unheilvolle Rolle spielt. Naturgemäß ist für die Bildung von Metalljonen die Wasserstoffjonenkonzentration des Speichels von besonderer Wichtigkeit. Je saurer der Speichel reagiert, umso größer ist sein Lösungsvermögen für Metall. In neutralem und alkalischem Speichel sind nur die selten verwendeten amphoteren Metalle löslich, z. B. Zink, das aber in den heute noch gebrauchten Dentallegierungen keine Rolle mehr spielt. Wenden wir diese Erfahrungen auf unsere Kombinationsversuche an, so kann man aus der Intensität des Angriffes und der dadurch bedingten Veränderung am Material mit einiger Sicherheit die Kombinationsmöglichkeiten erkennen, die bei der neuen Legierung möglich sind.

Die folgenden Kombinationsversuche umfaßten die Legierung in verschiedenen Zuständen im Kontakt

1. a) mit Silberamalgam;
   b) mit 20 karätiger Goldlegierung mit Goldlot verlötet.

Elektrolyte, Versuchsdauer und Bearbeitung des Materials waren dieselben wie bei den schon beschriebenen Versuchen.

Tabelle IV

| Flüssigkeit | Zustand des verwendeten Metalls | Befund am Metall nach $4^1/_2$ Monaten | Befund an der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|
| Milchsäure-NaCl Gemisch | weich geglüht mit Amalgam | Unverändert, an der Berührungsstelle mit Amalgam fleckig (Amalgamierung) | unverändert |
| „ „ „ | gegossen mit Amalgam | Unverändert, an der Berührungsstelle mit Amalgam fleckig | „ |
| Künstlicher Speichel | weich mit Amalgam | unverändert | „ |
| „ „ | gegossen mit Amalgam | „ | „ |
| Natürlicher Speichel | weich mit Amalgam | „ | „ |
| „ „ | gegossen mit Amalgam | „ | „ |
| Milchsäure NaCl Gemisch | weich geglüht mit 20 kt. Gold verlöt. | „ | „ |
| „ „ „ | gegossen mit 20 kt. Gold verlötet | „ | „ |
| Künstlicher Speichel | weich geglüht mit 20 kt. Gold verlöt. | „ | „ |
| „ „ | gegossen mit 20 kt. Gold verlötet | „ | „ |
| Natürlicher Speichel | weich geglüht mit 20 kt. Gold verlöt. | „ | „ |
| „ „ | gegossen mit 20 kt. Gold verlötet | „ | „ |
| Ammoniumpolysulfidlösung | weich geglüht mit Amalgam | angelaufen | |
| „ | gegossen mit Amalgam | „ | |
| „ | weich mit 20 kt. Gold verlötet | „ | |
| „ | gegossen mit 20 kt. Gold verlötet | „ | |

Bildung geringer Mengen Schwefelmetall

Aus der Tabelle geht hervor, daß in stark saurer Flüssigkeit, wie dies die Milchsäure-Kochsalzlösung darstellt, an der Berührungsstelle des Werkstoffes mit dem Silberamalgam eine Amalgamierung der Oberflächengoldschicht eintritt, wobei eine Weißfärbung zu beobachten ist. Es ist demnach möglich, daß bei stark sauren Mundverhältnissen und dauernder Berührung der Metallarbeit mit Amalgamfüllungen Kontaktströme entstehen, die eine Amalgamierung

und eine damit verbundene Weißfärbung der Kontaktstelle zur Folge haben. Die gleichen Verhältnisse sind jedoch auch bei hochkarätigen Goldlegierungen vorhanden.

Obige Tabelle zeigt ferner, daß das mit hochkarätigen Goldstreifen (20 Karat Gold) verlötete Sparmetall sich gegen die verwendeten Testlösungen als völlig edel erweist. Es war keinerlei Veränderung festzustellen. Lediglich bei Ammoniumpolysulfidlösung war, wie auch in Tabelle III, eine geringe Verfärbung durch Bildung von Schwefelmetall eingetreten.

Als letztes wurde die Wechselwirkung des Antar-Spargoldes auf verschiedene Bakterien untersucht. Die Prüfung hatte als Grundgedanken

1. festzustellen, ob die Stoffwechselprodukte von Bakterien die Legierung angreifen, insbesondere dann, wenn den Bakterien im Nährboden (durch Schwefelgehalt des Nährbodens) die Möglichkeit gegeben war, saure, schwefelhaltige Stoffwechselprodukte zu bilden.

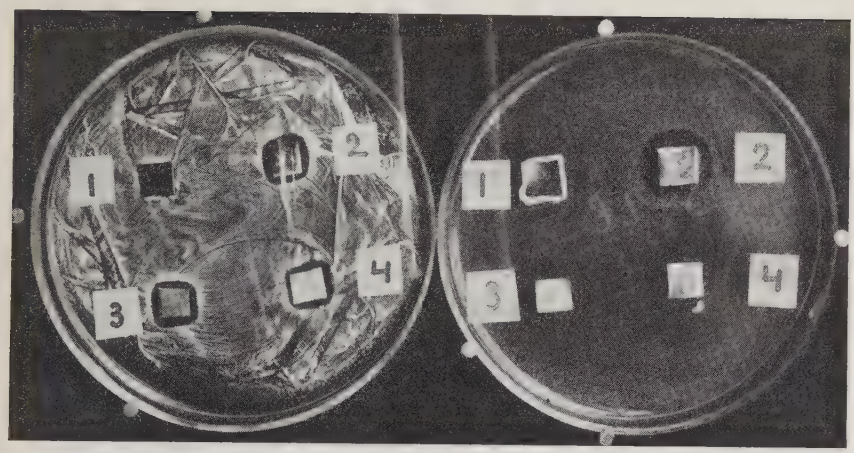
2. erstreckten sich die bakteriellen Versuche darauf, zu untersuchen, ob der Legierung eine bakterizide Kraft zukommt, eine sogenannte oligodynamische Wirkung. Beide Versuchsreihen wurden mit Staphylokokken und Streptokokken durchgeführt.

Im ersten Versuch wurde eine Bakterienkultur in stark eiweißhaltiger Bouillon verwendet, wobei die Bebrütung 4 Tage bei 37° erfolgte. Sowohl bei Staphylokokken als auch bei Streptokokken war keinerlei Einfluß der Stoffwechselprodukte auf die Legierung festzustellen. Beide Kulturen waren in ihrem Wachstum stark gehemmt, besonders dünnes Wachstum zeigten die Streptokokken.

Die oligodynamische Wirkung wurde im Plattenversuch untersucht. Veredeltes und unveredeltes Material wurde im Vergleich mit Feingold und Feinsilber, in kleinen Plättchen, wie nachfolgende Abbildungen zeigen, auf mit kräftigen Stämmen von Streptokokken und Staphylokokken beimpften Agarplatten aufgelegt.

I. = Gold
II. = Veredelte Sparlegierung
III. = Silber
IV. = Unveredelte Sparlegierung

## Plattenversuche.




Die Abbildungen zeigen die Agarplatten nach 26stündiger Bebrütung. Auf der Staphylokokkenplatte bemerkt man, daß nur das Feingold keinen keimfreien Hof hat; bei Spargold und bei Feinsilber ist die wachstumshemmende Wirkung nahezu die gleiche. Die Größe der Höfe ist nur wenig verschieden.

Bei der Streptokokkenplatte, auf der das Wachstum der Bakterien noch langsamer erfolgte, sehen wir auch beim Feingold eine geringe hemmende Kraft auf Streptokokken. Sehr groß ist der Hof bei 4 (bei der unveredelten Legierung).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dem Metall eine annähernd ebenso große bakterizide Wirkung zukommt, wie dem Silber. Da das letztere in der Therapie, besonders für die Wundheilung wegen dieser keimtötenden Eigenschaft schon lange eine große Rolle spielt, so ist der Vorteil der guten bakteriziden Wirkung einer Metallarbeit im Munde ohne weiteres einzusehen.

Überblicken wir noch einmal die Ergebnisse vorliegender Arbeit, so kommen wir zu folgender Zusammenfassung:

Die Antar-Sparlegierung erwies sich gegenüber den angewandten stark agressiven Flüssigkeiten in veredeltem Zustand als absolut widerstandsfähig. Da in der Praxis im Munde des Patienten kaum jemals derartig ungünstige Verhältnisse, wie sie künstlich in vitro

erzeugt wurden, auftreten können, so ist die Korrosionsfestigkeit der Legierung im Munde zu bejahen.

Das Ergebnis der Prüfung der Legierung in Ammoniumpolysulfidlösung kann bei oberflächlicher Betrachtung Zweifel an der Farbbeständigkeit aufkommen lassen. Es sei hier gesagt, daß die Beobachtung im Munde, z. B. an einem von mir gelegten Inlay aus der Legierung, bei monatelanger Betrachtung (4 Monate) trotz nicht einwandfreier Mundverhältnisse keinerlei Verfärbung zeigte. Eine vorschriftsmäßige Behandlung der Legierung und einigermaßen gute Mundpflege werden wohl jede Gefahr der Verfärbung ausschließen können. Wenn man in Betracht zieht, daß auch hochkarätige Goldlegierungen, ja selbst Feingold, unter ungünstigen Verhältnissen ihre Farbbeständigkeit verlieren, so wird man aus der sehr schwachen Farbveränderung der Legierung in der Ammoniumpolysulfidlösung kein einschränkendes Urteil fällen können.

Es ist natürlich klar, daß erst die große Praxis, das heißt eine jahrelange Beobachtung an sehr zahlreichen Fällen erweisen kann, ob eine als Goldersatz dienende Dentallegierung dauernd ihren Platz in der Zahnheilkunde behaupten wird. Die durchgeführten Versuche in vitro können nur zeigen, daß alle Vorbedingungen für die große Prüfung in der Praxis erfüllt sind.

---

Zum Schluß meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Scheidt für die Überlassung des Themas der Arbeit und für die wissenschaftliche Beratung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich der Badischen Gold- und Silber-Scheideanstalt Freiburg i. Br. danken, die mir bereitwillig das Material und die nötigen Agentien zur Verfügung gestellt hat.

Desgleichen danke ich dem Mechanisch-Technologischen Institut, Karlsruhe, für die Anfertigung der Mikrophotogramme.

# Literatur


1. Aschermann: Deufametall oder Silberzinn? Z. R. 1932, Nr. 35.
2. Auerbach: Stomatitis durch Randolfbrücke. Z. R. 1933, Nr. 44.
3. Berliner Lehrbuch der Physik, 1930.
4. Borkmann: Elektrische Ströme im Munde. Z. R. 1925, Nr. 25.
5. Deutsches Reichspatent 36 610.
6. Gademer: Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Vanderloek und Rupprecht, 1924.
7. Goetzel: Stomatitis durch Randolfbrücke. Z. R. 1931, Nr. 41.
8. Gröschel: Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeit einer Silberzinnlegierung zu Gußfüllungen. Z. R. 1922, Nr. 3.
9. Gross: Bleivergiftung durch Tragen einer Zahnbrücke aus Ersatzgold. Z. R. 1932, Nr.3.
10. Grundel: Untersuchungen über Korrosions- und Farbbeständigkeit der Palladium-Silberlegierung „Palliag". Diss. Kiel 1934.
11. Hollemann A.: Anorganische Chemie, 1915.
12. Klei van Der: Gold und Amalgam. Z. R. 1934, Nr. 52.
13. Joekel: Stellt das „Wiegold" einen Fortschritt auf dem Gebiete Goldersatzmetalle dar? Z. Mat. Kunde 1926, Heft 1.
14. Löbich u. Nowack: Die Beständigkeit von Amalgamfüllungen gegenüber chemischen Einflüssen (Sonderabdruck). Deutsche zahnärztliche Wochenschrift, 1929, Nr. 17.
15. Masur: Verfärbungen von Goldkronen durch Rauchen von Zigaretten mit Goldmundstück. Z. R. 1926, Nr. 13.
16. Parreidt: Handbuch der Zahnersatzkunde, Leipzig, Art. Felix, 1918.

17. Pessl: Die Verfärbung einer Goldkrone durch elektrische Ströme im Munde. Z. R. 1925.

18. Schoenbeck: Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Metallkunde, Meusser, Berlin 1931.

19. Schmidt G.: Druckfestigkeit und Korrosionsuntersuchungen von Edelamalgamen. Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift, 1930, S. 641.

20. Sikora: Sind Edelamalgamfüllungen schädlich? Z. R. 1929, S. 397.

21. Spanner und Leuser: Der Einfluß von Zusatzmetallen, besonders Silber, auf die Umwandlungshärtung der Goldkupferlegierungen. Sonderdruck aus Metallwirtschaft XIV. Heft 17, 1935.

22. Spanner und Nowack: Die Verfärbungen von Goldlegierungen im Munde. Zentralblatt f. d. ges. Zahnersatzkunde, Sonderdruck 1930.

23. Tholuk: Entstehung und Wirkung elektrischer Ströme im Munde. Z. R. 1925, Nr. 22.

24. Wannemacher: Über die Verwendungsmöglichkeiten einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Korrosion. Zahnärztl. Matkde. 1925, Heft 2/3.

25. Weikart: Erfüllt das Randolf die Forderungen, die an ein brauchbares Goldersatzmetall zu stellen sind? Deutsche Zahnheilkunde, Leipzig, Heft Nr. 45.

26. Wenzel: Über die Haltbarkeit der Schröderschen Aluminium-Kupferlegierung gegenüber Elektrolyt-Einfluß und ihre metallographische Bewertung. Diss. Berlin, 1920.

27. Wustrow: Handbuch der Zahnheilkunde, Band III, 1926.

# Lebenslauf.

Ich wurde am 16. September 1912 in Bopfingen, Oberamt Neresheim, geboren. Nach einem vierjährigen Besuch der Volksschule (Bopfingen, Spaichingen) trat ich in die I Lateinklasse der Realschule Spaichingen ein. Von der III—VIII Klasse war ich auf dem Gymnasium in Rottweil, in der Oberprima in Pforzheim, wo ich am 8. März 1932 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommer-Semester 1932 ließ ich mich als Student der Zahnheilkunde an der Universität in Tübingen immatrikulieren. Am 5. März 1934 bestand ich nach einem Studium von 4 Semestern die zahnärztliche Vorprüfung.

Im Sommer-Semester 1934 studierte ich in Greifswald. Für die folgenden Semester (W. S. 1934/1935, S. S. 1935, W. S. 1935/1936) ließ ich mich an der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br. immatrikulieren, wo ich nach bestandenem Staatsexamen meine Approbation als praktischer Zahnarzt erhielt.